

ALKALI DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2002072469

Publication date: 2002-03-12

Inventor: YOSHIDA YUKIO; MIYAKE HIROTO

Applicant: DAICEL CHEM; DAICEL UCB CO LTD

Classification:

- international: *G03F7/027; C08F299/06; C08G18/67; H05K3/00;
G03F7/027; C08F299/00; C08G18/00; H05K3/00;
(IPC1-7): G03F7/027; C08F299/06; C08G18/67;
H05K3/00*

- european:

Application number: JP20000267892 20000905

Priority number(s): JP20000267892 20000905

Report a data error here

Abstract of JP2002072469

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition which achieves a tack-free state only by evaporating a solvent after application to a substrate and can retain satisfactory flexibility even after irradiation with energy beams such as UV. **SOLUTION:** The photosensitive resin composition comprises 100 pts.wt. urethane (meth)acrylate (D) obtained by reacting a carboxyl-containing lactone type polyester polyol (A) with a polyisocyanate (B) and hydroxyl-containing (meth)acrylates (C), 10-120 pts.wt. compound (E) obtained by adding a monomer having an alicyclic epoxy group and an ethylenically unsaturated group to part of the carboxyl groups of a (meth)acrylic acid-(meth)acrylic ester copolymer and an organic solvent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Family list

1 family member for:

JP2002072469

Derived from 1 application.

[Back to JP2002072469](#)

1 ALKALI DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

Publication info: **JP2002072469 A** - 2002-03-12

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-72469

(P2002-72469A)

(43)公開日 平成14年3月12日(2002.3.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチト* (参考)	
G 0 3 F 7/027	5 1 3	C 0 3 F 7/027	5 1 3	2 H 0 2 6
	5 1 5		5 1 5	4 J 0 2 7
C 0 8 F 299/06		C 0 8 F 299/06		4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/67		C 0 8 G 18/67		
H 0 5 K 3/00		H 0 5 K 3/00	F	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)				

(21)出願番号 特願2000-267892(P2000-267892)

(22)出願日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(71)出願人 592019589

ダイセル・ユーシービー株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72)発明者 吉田 幸夫

広島県大竹市玖波6-8-4

(72)発明者 三宅 弘人

広島県大竹市玖波6-8-2

(74)代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 樹脂を基材に塗布した後、溶剤を蒸発させるだけで、タックフリー性を達成し、しかも、紫外線等のエネルギー線を照射した後でも十分な柔軟性を保持できる感光性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 カルボキシル基を含有するラクトン系ポリエステルポリオール(A)、ポリイソシアネート(B)、水酸基を含有する(メタ)アクリレート類(C)を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート(D)100重量部と(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体のカルボキシル基の一部に脂環式エポキシ基とエチレン性不飽和基を有するモノマーを付加させた化合物(E)10~120重量部、及び有機溶剤からなる感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボキシル基を含有するラクトン系ポリエステルポリオール(A)、ポリイソシアネート(B)、水酸基を含有する(メタ)アクリレート類(C)を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート(D)100重量部と(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体のカルボキシル基の一部に脂環式エポキシ基とエチレン性不飽和基を有するモノマーを付加させた化合物(E)10~120重量部、及び有機溶剤からなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】ウレタン(メタ)アクリレート(D)がカルボキシル基を含有するラクトン系ポリエステルポリオール(A)、ポリイソシアネート(B)、水酸基を含有する(メタ)アクリレート類(C)をモル比で(1~10):(2~11):(2~3)の割合で反応させて得られることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】ウレタン(メタ)アクリレート(D)100重量部に対し化合物(E)が40~100重量部添加されてなる請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は特定のウレタン(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸系共重合体誘導体からなる感光性樹脂組成物に関する。より詳しくは、紫外線や電子線等の活性エネルギーにより、速やかに硬化し、有用な被膜を与える感光性樹脂組成物に関する。更に具体的には、樹脂の未硬化部分をアルカリ水溶液で現像し、パターンを形成させるようなプリント基板のレジスト材料や、P S板(Presensitized plate)を始めとする印刷版材等が応用分野である。

【0002】

【従来の技術】プリント基板用レジスト材料は従来、グリシジル基を有するノボラックやビスフェノールタイプのエポキシ化合物に(メタ)アクリル酸を付加させたエポキシアクリレートや、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体と(メタ)アクリレートモノマーの組成物などが用いられている。

【0003】しかしながら、近年家電製品の小型化、軽量化に伴い、基板の薄化、フィルム化が進んできており、従来のエポキシアクリレートや、アクリル樹脂では、基板の曲げ、歪みに対応できないという欠点が生じてきた。また、柔軟性のみを考慮すると、アクリレート系ではウレタンアクリレートをを用いることが好ましいであろうことは、容易に類推されることであるが、ウレタンアクリレートの分子量が小さいと、エネルギー線の照射前、即ち、溶剤乾燥後のタック(べとつき)がひどく、パターンのネガに樹脂が付着し、その都度ネガの洗浄が必要であると同時に、付着が原因で、ネガをはがす際に樹脂のパターンを崩す可能性もある。一方ウレタン

アクリレートの分子量が大きいと粘度が高く、塗工性が悪いばかりでなく、ウレタンアクリレート製造時に多量の希釈溶媒を使用しなければならず、更には塗布、乾燥時に多量の溶剤を蒸発させなければならないという欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、これらの欠点を改良し、樹脂を基材に塗布した後、溶剤を蒸発させるだけで、タックフリー性を達成し、しかも、紫外線等のエネルギー線を照射した後でも十分な柔軟性を保持できる感光性樹脂組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、カルボキシル基を含有するラクトン系ポリエステルポリオール、ポリイソシアネート、水酸基を含有する(メタ)アクリレート類を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートに(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体のカルボキシル基の一部に3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル(メタ)アクリレートを付加させた化合物を特定量配合することにより、得られる樹脂組成物が、塗布、溶剤乾燥後にすでにタックフリー性が達成され、活性エネルギー線による硬化後も柔軟性を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、カルボキシル基を含有するラクトン系ポリエステルポリオール(A)、ポリイソシアネート(B)、水酸基を含有する(メタ)アクリレート類(C)を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート(D)100重量部と(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体のカルボキシル基の一部に脂環式エポキシ基とエチレン性不飽和基を有するモノマーを付加させた化合物(E)10~120重量部、及び有機溶剤からなる感光性樹脂組成物を提供する。前記発明においてウレタン(メタ)アクリレート(D)がカルボキシル基を含有するラクトン系ポリエステルポリオール(A)、ポリイソシアネート(B)、水酸基を含有する(メタ)アクリレート類(C)をモル比で(1~10):(2~11):(2~3)の割合で反応させて得られる感光性樹脂組成物を提供する。ウレタン(メタ)アクリレート(D)100重量部に対し化合物(E)を40~100重量部添加してなる前記発明の感光性樹脂組成物を提供する。

【0006】本発明の感光性樹脂組成物を構成するカルボキシル基を含有するラクトン系ポリエステルポリオール(A)(以下、「ポリオール(A)」と略称する。)は、触媒の存在下、ジヒドロキシカルボン酸を開始剤としてラクトン類を用い、開環付加重合させることにより合成できる。ラクトン類の付加量としては、ジヒドロキシカルボン酸1モルに対し1~50モル、更には2~30モルである。ラクトン類の付加量が、1モル未満で

は、柔軟性が不十分となって好ましくない。また、50モルを超えると、耐汚染性が悪くなったり、アルカリ現像性が悪化し好ましくない。ジヒドロキシカルボン酸としては、例えば、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、ジオキシアジピン酸等が挙げられる。ラクトン類としては、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。このうち ϵ -カプロラクトンが好ましく用いられる。ポリオール(A)の数平均分子量は、250~6,000、好ましくは350~3,000である。ポリオール(A)の数平均分子量が、250未満では、柔軟性が不十分となり、好ましくない。また、6,000を超えると、耐汚染性が悪くなったり、アルカリ現像性が悪化し好ましくない。ジヒドロキシカルボン酸に付加するラクトン類のモル数でポリオール(A)の数平均分子量を調整することができる。

【0007】ポリオール(A)の合成時に開環付加重合に用いる触媒としては、例えば、テトラエチルチタネート、テトラブチルチタネートなどの有機チタン系化合物、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジラウレートなどの有機スズ系化合物、塩化第一スズ、臭化第一スズなどのハロゲン系第一スズが挙げられる。これらの触媒は、仕込み原料に対して、0.1~1,000ppm、好ましくは1~800ppm用いる。反応温度は、70~240℃、好ましくは90~220℃である。

【0008】本発明に用いられるポリイソシアネート(B)としては、芳香族系、脂肪族系、脂環脂肪族系又は脂環式のポリイソシアネート又はその混合物が挙げられる。例えば、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI)、ポリフェニルメタンポリイソシアネート(クルードMDI)、変性ジフェニルメタンジイソシアネート(変性MDI)キシレンジイソシアネート(XDI)、水添キシレンジイソシアネート(H-XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMMDI)などのポリイソシアネート或いはこれらのポリイソシアネートの三量体化合物などが挙げられる。

【0009】本発明における、水酸基を含有する(メタ)アクリレート類(C)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート；ジ-もしくはトリ-エチレングリコール又はプロピレングリコール(メタ)アクリレートのようなジ-もしくはトリ-アルキレングリコール(メタ)アクリレート；グリセロールモノ(メタ)アクリレート、グリ

セロールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールメタクリレートアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートのような多価アルコールの多価もしくは混基(メタ)アクリレート；カプロラクトン変性2-ヒドロキシ(メタ)アクリレートのような上記ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート類のカプロラクトン変性物などが挙げられる。なお、本発明において、(メタ)アクリレートの記載は、アクリレート及び/又はメタクリレートを意味する。

【0010】前記ポリオール(A)、ポリイソシアネート(B)、水酸基を含有する(メタ)アクリレート類(C)を反応させてウレタン(メタ)アクリレート(D)が得られる。成分(A)、(B)、(C)は、モル比で(1~10):(2~11):(2~3)、更には、(1~6):(2~7):(2~3)の割合で反応させることが好ましい。反応温度、30~150℃、更には50~90℃が好ましい。得られるウレタン(メタ)アクリレート(D)の酸価は10~300mg KOH/gの範囲にあることが好ましい。

【0011】ウレタン(メタ)アクリレート(D)には、更に(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体のカルボキシル基の一部に脂環式エポキシ基とエチレン性不飽和基を有するモノマーを付加させた化合物(E)(以下、「化合物(E)」と略称する。)を配合する。化合物(E)の使用量は、ウレタン(メタ)アクリレート(D)100重量部に対して10~120重量部、更には40~100重量部が好ましい。化合物(E)の使用量が120重量部を超えると感光性樹脂組成物から得られる膜の柔軟性が失われ、塗布膜に屈曲試験で折り曲げ白化、割れの現象が発現し好ましくない。配合量が10重量部に満たないとタックフリー性が発現しない。

【0012】タックフリー性を達成するために用いられる化合物(E)としては、例えばサイクロマーP(ダイセル化学工業(株)製)のACAシリーズの各品番、ACA200、ACA200M、ACA210P、ACA250等が挙げられる。

【0013】また、感度、硬化性を調整するために、必要に応じて本樹脂組成物にアクリル及び/又はメタクリル基を有するモノマーを添加してもよい。モノマーの添加量は、本樹脂組成物に対して、0.1~10重量部、更には0.5~5重量部が好ましい。添加するアクリル及び/又はメタクリル基を有するモノマーとしては、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコ

ールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールEO変性テトラ(メタ)アクリレート、ジメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0014】光重合開始剤は化合物(E)を添加する時に同時に加えるとよい。光重合開始剤は使用する光源の波長において、分解、ラジカル発生するものであれば特に限定されない。光重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサソソ、2-クロロチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2,4-ジメチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、2,4-ジクロロチオキサソソ、2,4-ジエチルチオキサソソ、2,4-ジイソプロピルチオキサソソ、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、カンファーキノンなどが挙げられる。添加量はウレタン(メタ)アクリレート(D)100重量部に対して1.0~10.0重量部が好ましい。

【0015】本発明で用いられる有機溶剤としては、一般的なエステル類、エーテル類、ケトン類を挙げることができる。沸点が反応温度よりも高いものであれば使用可能であるが、イソシアネートと反応するような官能基、例えば水酸基、カルボキシル基、アミノ基などを含まないものが好ましい。これらの溶剤は前記ウレタン(メタ)アクリレート(D)の合成時、ウレタン(メタ)アクリレート(D)に化合物(E)を配合する時、或いは(D)と(E)の混合物に添加して本発明の感光

性樹脂組成物を構成し、塗布操作を容易にするために用いられる。有機溶剤は固形分濃度が20~80重量%となる様に用いることが好ましい。

【0016】このようにして得られる本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて充填剤、分散剤、その他の添加剤を添加してもよい。また、感光性樹脂組成物はポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレン(PP)、ポリイミド等のポリマーのフィルム基材に塗布し、溶剤を除去すると、タックフリーの膜を得ることができる。膜厚は、用途により変えることができるが通常1.0~200 μ m程度である。この膜は活性エネルギー線により硬化させても、柔軟性を有しており、未硬化の部分はアルカリ水溶液で現像し、パターンを形成できるので、プリント基板のレジスト材料や、PS板を始めとする印刷板材料等に用いることができる。

【0017】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の%、部数値は、全て重量基準を意味する。また、評価方法は以下に行った。

(溶剤乾燥後のタックフリー性)：厚さ0.25mmのアルミ板上に乾燥後の厚さが約30 μ mとなるように感光性樹脂組成物の溶液を塗布し、80℃の熱風乾燥機中で30分間乾燥させる。その後、室温まで戻し、指触でタック性を調べた。

(感度)前記タックフリー性を試験したと同様のアルミ板上に塗布された樹脂の上に21段のステップタブレットを載せ、80W/cmの高圧水銀ランプで、照射距離10cm、進行方向の照射幅10cm、コンベアスピード5m/分で紫外線を照射させた。紫外線照射後、1%のNa₂CO₃水溶液を15秒間スプレーし、現像、水洗した。現像されたステップ段数により感度を確認した。表中の記号は以下のことを意味する。

◎：指触でベタ付きを全く感じない。

○：指触でベタ付きを殆ど感じない。

×：指触でベタ付きを感じる。

(柔軟性)前記タックフリー性を試験したと同様のアルミ板上に塗布された樹脂を150℃のオーブンで30分間、後硬化を行った。その後、室温まで戻し、塗膜形成されたアルミ板をティーの直径が2mmの屈曲試験機にかけ、折り目の白化、割れ状況を目視で観察した。表中の記号は以下のことを意味する。

○：折り目の白化、割れが認められない。

【0018】次に本発明の実施例において用いたウレタン(メタ)アクリレート(D)の合成例について記載する。

(合成例1(D1)の製造)カルボキシル基含有ポリエステルポリオール成分(A)として、ラクトン系ポリエ

ステルポリオール（ダイセル化学工業（株）製、PCL205 BA、数平均分子量500、酸価112mg KOH/g）、ポリイソシアネート（B）としてTDI（トリレンジイソシアネート）、（メタ）アクリレート類（C）として、ヒドロキシエチルアクリレートをそれぞれ、モル比5：6：2（重量2500g：1044g：232g）とり、製品総重量の30%となる量（1618g）のMMPGAC（ダイセル化学工業（株）製、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）中70℃で反応させ、カルボキシル基含有ウレタン（メタ）アクリレート（D1）を合成した。反応終了間際、残存NC O濃度が0.5%程度のところで、DBTDL（ジラウリン酸ジブチルスズ）を全重量の100ppm相当量（0.54g）添加し、反応を促進させ、NC O濃度0.14%で加熱、攪拌を停止した。

【0019】（合成例2（D2）の製造）合成例1におけるヒドロキシエチルアクリレートをアクリル基含有ラクトン系ポリエステルポリオール（ダイセル化学工業（株）製、FA2D）に変えた他は合成例1と同じ条件で、カルボキシル基含有ウレタンアクリレート（D2）を合成した。以下、本発明の実施例について説明するが、これらによって、本発明が限定されるものではない。

【0020】（実施例1）合成例1で合成されたMMPGAC含有ウレタンアクリレート（D1）70部に、化合物（E）としてサイクロマーP（ACA250）（ダイセル化学工業（株）製、固形分48重量%、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル溶媒、固形分酸価：75KOHmg/g、二重結合当量380、樹脂Tg：136℃、スチレン換算Mw：約10,000）（E

1）を30部、及び光重合開始剤として、イルガキュア907（日本チバガイギー（株）製）を4部加え、攪拌混合し、溶液状の感光性樹脂組成物を得た。この溶液状の感光性樹脂組成物について、タックフリー性、感度及び柔軟性を前記の評価法により評価し、表1に示した。

【0021】（実施例2）ACA250（E1）の代わりにサイクロマーP（ACA200）（ダイセル化学工業（株）製、固形分48重量%、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル溶媒、固形分酸価：115KOHmg/g、二重結合当量450、樹脂Tg：137℃、スチレン換算Mw：約16,500）（E2）を用いたこと以外は実施例1と同様に行い、実施例1と同じ条件で評価を行った。

【0022】（実施例3）合成例1のウレタンアクリレート（D1）の代わりに合成例2のウレタンアクリレート（D2）を用いた以外は実施例1と同様に行い、実施例1と同じ条件で評価を行った。

【0023】（比較例1）合成例1のウレタンアクリレート（D1）100部に光重合開始剤として、イルガキュア907を4部加えたこと以外は、実施例1と同様に行い、実施例1と同じ条件で評価を行った。

【0024】（比較例2）合成例1のウレタンアクリレート（D1）を30部、化合物（E）としてサイクロマーP（ACA250）（E1）を70部に光重合開始剤として、イルガキュア907を4部加えたこと以外は、実施例1と同様に行い、実施例1と同じ条件で評価を行った。実施例及び比較例の結果を表1に示した。

【0025】

【表1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
配 合 組 成	ウレタンアクリレート（D1）	70	70		100	30
	ウレタンアクリレート（D2）			70		
	（E1）	30		30		70
	（E2）		30			
性 能	溶剤乾燥後の タックフリー性	○	○	○	×	◎
	感度（ステップ段数）	7	8	8	6	6
	柔軟性（屈曲テスト）	○	○	○	○	割れ

【0026】

【発明の効果】本発明のアルカリ現像可能な感光性樹脂組成物は、溶剤乾燥後にタックフリー性が達成され、パターンネガを傷めないだけでなく、エネルギー線によ

る硬化後も十分な柔軟性が保たれるため、フレキシブルな基材への印刷、パターンニング用インキ、塗料として極めて有用である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AB01 AB15 AC01 AD01 BC66
BC74 FA17
4J027 AA01 AA02 AG03 AG23 AG24
AG27 AG33 CD10
4J034 DF11 DF12 FA02 FB01 FC01
HA01 HA07 HC12 HC17 HC22
HC46 HC52 HC61 HC64 HC67
HC71 HC73 QA03